

## БИОСОРБЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ-99 И НЕКОТОРЫХ АКТИНИДОВ ДОННЫМИ ОСАДКАМИ, ВЗЯТЫМИ ИЗ ОЗ. БЕЛОЕ КОСИНО МОСКОВСКОГО РЕГИОНА

© В. Ф. Перетрухин,<sup>1</sup> Т. В. Хижняк,<sup>1</sup>  
Н. Н. Ляликова,<sup>2</sup> К. Э. Герман<sup>1</sup>

УДК 546.718.+546.799.4

<sup>1</sup>Институт физической химии РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт микробиологии РАН, Москва

*Исследована сорбция технеция, плутония и кюрия стерильными и естественными илами, взятыми из оз. Белое Косино Московского региона. Показано, что за 4.5 месяца сорбция технеция естественными илами составляет 98%. Механизм сорбции технеция включает процесс сульфатредукции с образованием сероводорода, который переводит исходный растворимый пертехнетат-ион в нерастворимые сульфиды технеция(VII) и (IV). Сорбция актинидов естественными илами достигает 98%, стерильными – 36%. Отношение фаз в илах  $mв/ж = 2.3 \cdot 10^{-2}$  г/мл.*

### Введение

Технеций-99 является одним из наиболее долгоживущих продуктов деления ( $T_{1/2} = 2.1 \cdot 10^5$  лет) и накапливается в облученном ядерном топливе в значительных количествах (около 1 кг Тс/т топлива реакторов на тепловых нейтронах и до 3 кг Тс/т топлива быстрых реакторов) [1]. Особенность физико-химических свойств технеция и его разновалентных соединений, а именно, их летучесть и высокая растворимость в водных и органических средах, приводит к тому, что при переработке облученного топлива технеций попадает во все виды радиоактивных отходов. В зарубежной литературе отмечены случаи попадания технеция-99 в окружающую среду. Так, технеций-99 обнаружен в водах Ирландского моря, где на морское дно в период с 1949 по 1985 гг. были сброшены радиоактивные отходы английских заводов по переработке облученного топлива общей активности десятки млн ГБк [2]. Прослежена миграция технеция-99 и других осколочных радионуклидов от побережья Англии вблизи ядерного центра Селлафилд до берегов Скандинавского п-ва; показано, что технеций-99 проходит этот путь за 4–5 лет [3]. Небольшие концентрации технеция-99 обнаружены в США в грунтовых водах вокруг заводов Хэнфорда, перерабатывающих облученное топливо [4], в водах французской реки Роны, в той ее части, которая находится ниже атомного центра Маркуль [5]. Поведение технеция-99 в окружающей среде и высокая скорость его миграции описаны в обзорах [6, 7, 8]. Также отмечено сильное поглощение технеция донными осадками морей, проходящее с периодом задержки сорбции 8–10 сут после введения технеция в морскую воду [9]. Механизм сорбции технеция недостаточно ясен и, по-видимому,

включает предварительное восстановление высокомолекулярного аниона технеция  $TcO_4^-$  до четырехвалентного состояния. Отмечено, что сульфатредуцирующие бактерии ускоряют сорбцию технеция донными осадками [9]. В опубликованной отечественной литературе нет сведений об обнаружении технеция в окружающей среде. Однако известные данные о загрязнении радиоактивными отходами окружающей среды, в частности, оз. Карачай и р. Течи в районе заводов ПО «Маяк» Челябинской области [10], р. Енисей ниже Красноярского горнохимического комбината [10], позволяют предположить, что и в России некоторые озера и реки загрязнены технецием.

Имеющиеся сведения о распределении плутония и америция между озерной водой и донными осадками указывают на значительный захват и концентрирование актинидов в донных осадках озер. Однако опубликованные данные о биологическом и физико-химическом механизмах захвата актинидов озерными осадками и о кинетике этих процессов весьма неполны [11].

Целью нашей работы являлось изучение поведения технеция-99, а также плутония и кюрия в придонной воде и иле типичного пресноводного озера Среднерусской равнины и выяснение влияния микроорганизмов на проходящие в этой экосистеме процессы.

### Объект и методы исследования

**Объект исследования.** В качестве исследования было выбрано оз. Белое, принадлежащее к группе Косинских озер под Москвой. Это озеро было выбрано в связи с его хорошей изученностью [12]. Площадь озера около 22 га, наибольшая глубина 15 м. Оно относится к высокопродуктивным (евтрофным) озерам. В период наибольшего

развития фитопланктона поверхностные слои озера обогащены кислородом, в воде и иле повышается количество органического вещества. Определение перманганатной и бихроматной окисляемости показывает, что количество органического углерода равно 8–11 мг/л. В результате окисления органического вещества в придонных водах образуется дефицит кислорода. В застойной зоне развиваются анаэробные сульфатредуцирующие и метанобразующие бактерии. Скорость образования сероводорода доходит до 1.7 мг S/H<sub>2</sub>S на килограмм сырого ила в сутки. Окислительно-восстановительный потенциал в иле озера падает до –70 мВ (относительно хлор-серебряного электрода).

Пробы ила и придонной воды отбирали батометром Молчанова в апреле 1994 г. на глубине 9 м. Соотношение взвешенных иловых частиц к жидкости (в объемных долях) 1:3. Отношение твердой и жидкой фаз 0.023 г/мл. Суммарный объем проб 3 л. В лабораторных условиях пробы тщательно взбалтывали и разливали в поллитровые конические колбы по 250 мл, далее прибавляли радионуклиды в определенной концентрации. Колбы закрывали ватными пробками и хранили в слабоосвещенном помещении при комнатной температуре. pH озерной воды был равен 7 и практически не изменился после введения радионуклидов.

**Применяемые радионуклиды и проводимые измерения.** В работе использовали долгоживущие изотопы <sup>99</sup>Tc, <sup>239</sup>Pu, <sup>244</sup>Cm, приобретенные в а/о «Изотоп» и проверенные на чистоту методами бета- и альфа-спектрометрии. Исходным раствором технеция, применявшимся для заражения озерных образцов, был водный раствор пертехнетата натрия с концентрацией 200 мг/л, имеющий pH 6.8–7.0. Рассчитанные объемы этого раствора вводили в колбы с пробами озерной воды и ила до расчетной концентрации 25 мг/л. Плутоний-239 вводили в виде карбонатного раствора плутония(IV) с содержанием Pu 2 г/л. Трехвалентный кюрий-244 вводили в виде солянокислого раствора (pH = 2) с концентрацией 7 · 10<sup>-4</sup> г/л.

Для определения удельной радиоактивности растворов в процессе опытов из колб отбирали аликвоты озерной воды. Осадок отделяли центрифугированием на центрифуге с числом оборотов 12000 об/мин и отбирали по 10–50 мкл супернатанта. Определение плутония и кюрия в растворах проводили радиометрически или по альфа-спектрам образцов, приготовленных нанесением на полированные мишени из нержавеющей стали, высушенные и прокаленные в течение

1 мин при температуре 500–600°C на отечественном альфа-спектрометре типа СЭА-01, в котором в качестве детектора альфа-частиц использовали золото-кремниевый детектор типа ДКП-сд-125. Точность измерений ±3%. Определение технеция проводили (в экспериментах с сульфатредуцирующими бактериями) на жидкостном сцинтилляционном счетчике LKB Wallak Oy Rack Beta или на бета-установке типа NZQ 605 (Чехия) после нанесения раствора на мишени из нержавеющей стали и высушивания при комнатной температуре. В качестве стерильного контроля (все биологические процессы остановлены) использовали пробы озерной воды с илом, подвергнутые стерилизации добавлением 2% формалина или  $\gamma$ -облучением (от источника <sup>60</sup>Co), доза которого за 50 мин составила 1 Мрад. Используемые методы стерилизации являются хорошо опробованными в биологии и медицине [13].

**Накопительная культура сульфатредуцирующих бактерий** была получена в лаборатории экологии и геохимической деятельности микроорганизмов Института микробиологии РАН на среде следующего состава: дистиллированная вода – 1 л, лактат натрия (50%) – 1.5 мл, NH<sub>4</sub>Cl – 0.5 г, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0.3 г, дрожжевой экстракт – 0.05 г, MgSO<sub>4</sub> – 0.1 г, микроэлементы (по Пфенигу) – 1 мл, FeSO<sub>4</sub> (5%) – 1 мл. В экспериментах в пенициллиновые склянки вносили микроорганизмы, питательную среду (без сульфата железа), закрывали резиновыми пробками и продували 2 мин аргоном (для удаления воздуха и создания анаэробных условий). Далее вносили раствор пертехнетата натрия до конечной концентрации 40 мг Tc/л исследуемого раствора. Склянки выдерживали при комнатной температуре и естественном освещении в течение 15 сут. В контроле использовали те же среды с пертехнетатом натрия, но без бактерий. Методика отбора проб и определение удельной радиоактивности с использованием жидкостного счетчика описаны выше.

## Результаты и обсуждение

Была изучена сорбция технеция, внесенного в пробу в виде раствора пертехнетата натрия, на естественных и стерилизованных илах подмосковного озера Белое Косино в лабораторных условиях при естественном освещении, комнатной температуре и без перемешивания. Результаты четырехмесячного эксперимента приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что сорбция технеция-99 стерильным илом в исследуемых условиях

Таблица 1. Сорбция технеция-99 естественным и стерильным илом при комнатной температуре и отношении тв/ж фаз =  $2.3 \cdot 10^{-2}$  г/мл. Исходная концентрация технеция 25 мг/л

Дата	Тип ила	Удельная радиоактивность раствора, (имп/мин)/10 мкл	Сорбция технеция илом, % $(I_0 - I_K) \cdot 100\% / I_0$
Апрель 1994 г.	Стерильный	2500 ( $I_0$ )	0
	Естественный	2500 ( $I_0$ )	0
Август 1994 г.	Стерильный	2420 ( $I_K$ )	3
	Естественный	45 ( $I_K$ )	98

незначительна. В колбах с естественным илом за то же время технеций перешел из жидкой в твердую фазу практически полностью. Кинетика сорбции технеция-99 дана на рис. 1. Можно отметить, что в ходе длительного (4.5 мес) эксперимента идет постепенное удаление технеция из раствора. Процесс кинетики сорбции технеция (график представлен в полулогарифмических координатах) представляет собой выгнутую кривую. Это указывает на то, что механизм сорбции технеция меняется во времени. Этот вывод согласуется с литературными данными о наличии инкубационного периода в несколько суток при сорбции технеция донными осадками канадского и американского озер [6].

Для выявления механизма биологической сорбции нами учитывалось, что основные процессы, идущие в озере, — сульфатредукция и метаногенез [12]. В связи с этим был поставлен ряд опытов по биоаккумуляции технеция(VII) накопительной культурой сульфатредуцирующих бактерий, растущих в питательной среде состава, указанного выше. Были получены следующие данные: при начальной концентрации 40 мг/л Tc(VII) через 8–10 дней в анаэробных условиях в питательной среде выпал коричневый осадок, а радиоактивность раствора уменьшалась на 30–50%. Попытки идентификации полученного осадка методом рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом, так как он оказался рентгеноаморфным. Этого следовало ожидать, так как осадки, синтезированные микробиологическим путем, обычно являются рентгеноаморфными, и только по прошествии нескольких месяцев или лет осадки начинают структурироваться [14]. Исходя из химических свойств технеция можно предположить, что коричневый осадок состоит в основном из сульфида семивалентного технеция  $Tc_2S_7$ , и не исключено присутствие сульфида четырехвалентного технеция  $TcS_2$  и оксида технеция  $TcO_2 \cdot nH_2O$ , который может образоваться в результате гидролиза Tc(IV). Элементный состав полученного осадка был исследован методом

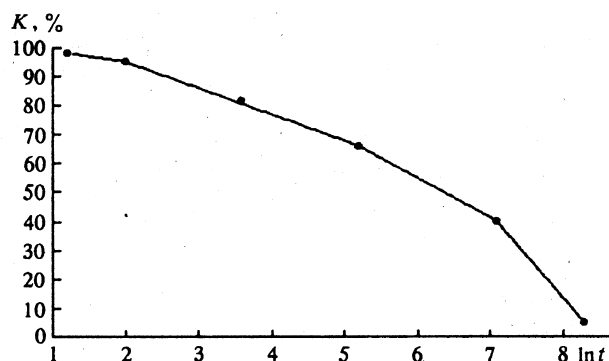


Рис. 1. Кинетика сорбции технеция-99 природным илом из озерной воды при отношении тв/ж фаз =  $2.3 \cdot 10^{-2}$  г/мл. K — удельная радиоактивность раствора по отношению к исходной, %; t — время, ч.

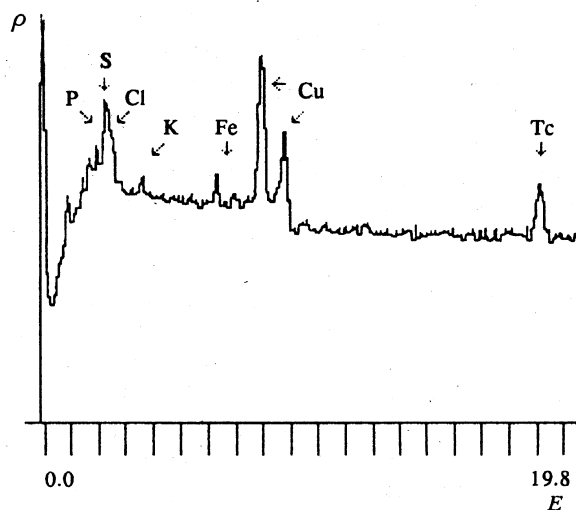


Рис. 2. Элементный рентгеновский микроанализ осадка, образованного сульфатредуцирующими бактериями при развитии в среде, содержащей 40 мг Tc/л в виде пертехнетата натрия. E — энергия рентгеновского излучения, кэВ;  $\rho$  — относительная интенсивность излучения.

рентгеновского микроанализа. Результат анализа микробиологического продукта технеция дан на рис. 2. Рисунок показывает, что коричневый осадок микробиологического происхождения действительно является сульфидом технеция(VII).

Таблица 2. Сорбция плутония-239 и кюрия-244 естественным и стерильным илом при соотношения тв/ж фаз =  $2.3 \cdot 10^{-2}$  г/мл

Радионуклид	Удельная радиоактивность раствора, Бк/мл			
	в начале опыта		в конце опыта*	
	стерильный ил	естественный ил	стерильный ил	естественный ил
$^{244}\text{Cm}$	3700	3600	2300 (62%)	50 (1.5%)
$^{239}\text{Pu}$	1200	1100	800 (66%)	0.8 (0.07%)

\* В скобках указана процентная доля от исходного содержания радионуклида в растворе.

Известно, что сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают сульфаты до сероводорода; последний способен реагировать с анионом  $\text{TcO}_4^-$  с образованием сульфидов технеция. Нужно отметить, что сероводород, образованный биологическим путем, как и многие вещества в момент выделения, отличается высокой реакционной способностью, что объясняется тем, что он не гидратирован. В связи с этим мы не исключаем возможность образования небольших количеств  $\text{TcS}_2$ .

Также нами была исследована сорбция естественным илом некоторых актинидов – плутония-239 и кюрия-244 – в тех же условиях, что и сорбция технеция. Полученные результаты длительного эксперимента (4.5 мес) даны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в исследованных условиях сорбция плутония и кюрия на естественных илах составляет 98–99%. Следует отметить, что стерильный ил также сорбирует актиниды, но менее полно, чем естественный. Поэтому сорбцию актинидов на естественных илах следует рассматривать как состоящую из двух процессов: физико-химическая сорбция (сорбция стерильным илом) и биологическая (разность сорбции естественным и стерильным илом). Мы обнаружили, что в исследованных условиях биологическая сорбция превосходит физико-химическую сорбцию в 2 раза: физико-химическая сорбция плутония и кюрия составила 34–38%, а биосорбция актинидов – 62–66%. Необходимо отметить, что плутоний был сорбирован естественными илами более полно, чем кюрий (% поглощения примерно на порядок выше). Что касается стерильных илов, то здесь сорбция плутония и кюрия почти одинакова. Эти наблюдения можно объяснить тем, что плутоний был введен в систему в четырехвалентном состоянии и мог быть восстановлен микроорганизмами до трехвалентного состояния, а кюрий(III) не изменял своей валентности.

Таким образом, результаты наших экспериментов показывают, что в высокопродуктивных

озерах (широко распространенных в европейской части нашей страны) происходит значительная сорбция технеция, плутония и кюрия донными осадками. В исследуемых условиях сорбция технеция на естественных илах составляет 98% за четыре месяца. Механизм сорбции технеция включает один из основных микробиологических процессов, имеющих место в исследуемом озере, – процесс сульфатредукции с образованием сероводорода. Модельными экспериментами показано, что биологически генерируемый сероводород исследуемого озера переводит исходную растворимую форму технеция – соли пертехнетата в труднорастворимые сульфиды технеция(VII) и (IV). Сорбция плутония и кюрия естественными илами озера достигает 98–99% за один летний сезон, причем основную роль в очистке воды от радионуклидов также играют биологические процессы, а сорбция актинидов стерильными илами лишь 36%. Полученные нами результаты в основном согласуются с опубликованными данными о поведении актинидов и технеция в отдельных озерах США и Канады и могут быть в той или иной степени перенесены и на другие пресные водоемы нашей страны.

#### Список литературы

- [1] Till J. E. // *Technetium in the Environment* / Eds G. Desment, C. Myttenaere. London; New York: Elsevier, 1986. P. 1–20.
- [2] Pentreath R. J., Jefferies D. F., Lovett M. D., Nelson D.M. // *Marine Radioecology: 3rd NEA Seminar, Paris Organization for Economic Cooperation and Development*. P. 203–221.
- [3] Holm E., Rioseco J., Mattson S. // *Technetium in the Environment* / Eds G. Desment, C. Myttenaere. London; New York: Elsevier, 1986. P. 61–69.
- [4] Brown D. J. // *Disposal of Radioactive Wastes into the Ground, Int. Atomic Energy Agency Symp., Vienna, Austria. USAES Symp. Ser., Conf 670512*. Springfield: Natl Tech. Inf. Serv. 1967.
- [5] Barci-Funel G., Ballestre S., Holm E. et al. // *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 1991. Vol. 153, N 6. P. 431–438.
- [6] Milton G. M., Cornett R. J., Kramer S. J., Vezina A. // *Radiochim. Acta.* 1992. Vol. 58/59. P. 291–296.

- [7] *Choppin G. R.* // *Radiochim. Acta.* 1988. Vol. 44/45. P. 23-28.
- [8] *Blaylock B. G., Frank M. L., Hoffman F. O., DeAngelis D. L.* // *Technetium in Environment* / Eds G. Desmet, G. Desmet, C. Myttenaere. London; New York: Elsevier, 1986. P. 79-91.
- [9] *Beasley T. M., Lorz H. V.* // *Technetium in Environment* / Eds G. Desmet, C. Myttenaere. London; New York: Elsevier, 1986. P. 197-216.
- [10] *Дубенюк Н. И.* // Радиоактивные отходы. Проблемы и решения: Докл. II Ежегодной конф. Ядерного общества России. М., 1992. С. 170-173.
- [11] *Tolley M. R., Macaskie L. E.* // *Biohydrometallurgical Technologies* / Eds A. E. Torma, M. L. Apel, C. L. Brierley. The Minerals, Metals, Materials Society, 1993.
- [12] *Кузнецов С. И.* Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
- [13] *Petushkova J. P., Lyalikova N. N., Nichiporov F. G.* // *Radioanal. Nucl. Chem. Articles.* 1988. Vol. 125, N 2. P. 367-371.
- [14] *Ляликова Н. Н., Шлаин Л. Б., Трофимов В. Г.* // *Изв. АН СССР, сер. биол.* 1974.